Ministry of Science, Research and Technology
Institute for Color Science & Technology

Available online @ www.jscw.icrc.ac.ir
Journal of Studies on Color World, 14, 1(2024), 71-85
Article type: Review article
Open access

مطالعات در دنیای رنگ
Journal of Studies in Color World
www.jscw.icrc.ac.ir

Review on Application of Tannins in Dyeing and Coating

Mozhgan Hosseinnezhad[1*], Narges Zakermoghaddam[2], Kamaladin Gharanjig[1]
1. Department of Organic Colorants, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box. 16765-654, Tehran, Iran.
2. Department of Science, K. N. Toosi University of Technology, P. O. Box: 15785-4416, Tehran, Iran.

ARTICLE INFO

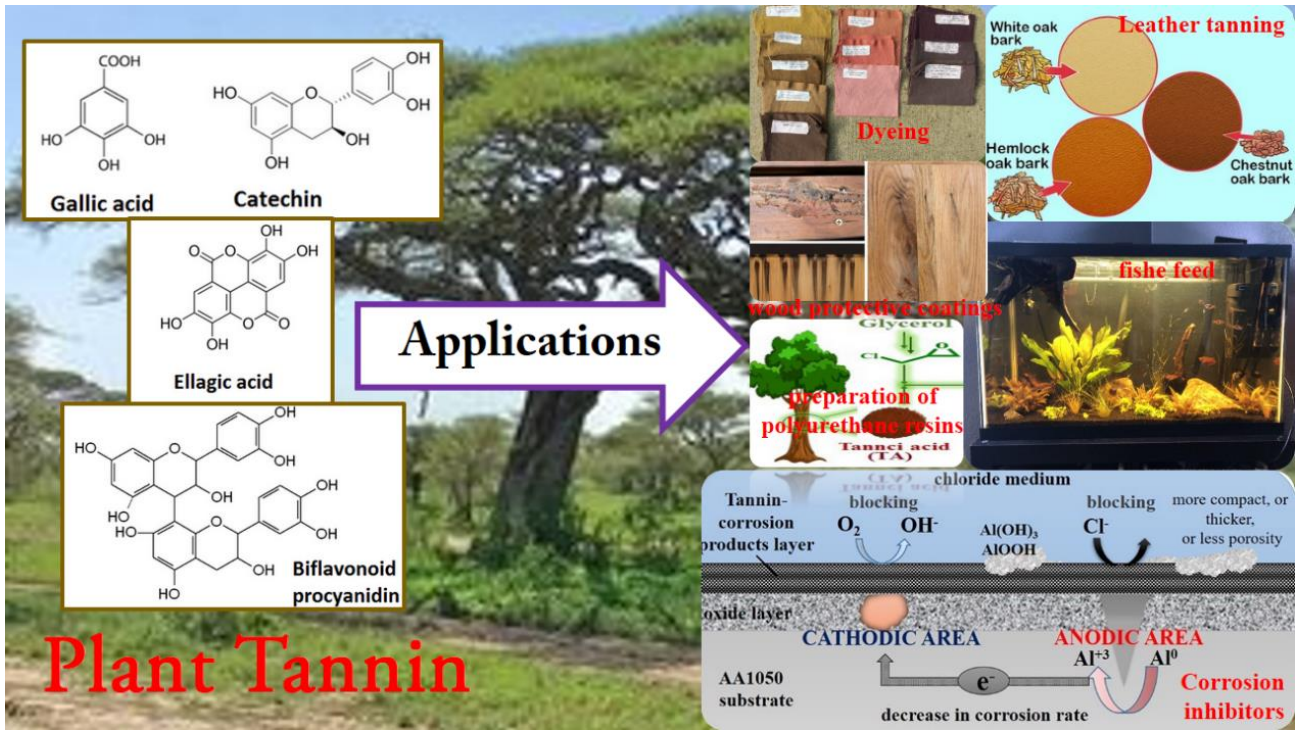
Article history:
Received: 04- 12- 2023
Accepted: 17- 02-2024
Available online:12-03-2024
Print ISSN: 2251-7278
Online ISSN: 2383-2223

DOR: 20.1001.1.22517278.1402.14.1.6.1

Keywords:
Tannin
Extraction
Dyeing
Mordant
Polyurethane resin
Wood preservative

ABSTRACT

Tannins are natural biocompatible compounds and are abundantly available in plant sources. Tannins have a polyphenolic structure similar to chemical phenols. Various methods have been reported for the extraction of tannins, and the solid-liquid method with the use of water as a solvent is very common. Tannins also have antioxidant properties, and their health and medical applications are related to this property. The common uses of tannins are leather tanning, livestock and fishery feed, beverage production and wood glue preparation. Nowadays, due to the structure of polyphenol tannins and attention to environmental issues, studies are being conducted to develop its applications. Some of the emerging applications of tannins are corrosion inhibitors, improving the properties of dyed fibers, wood protective coatings, preparation of polyurethane resins, etc. This article introduces tannin, extraction methods, and the most important uses of tannins, as well as the latest published research. In the end, cost and commercialization limitations are examined.



Corresponding author: hosseinnezhad-mo@icrc.ac.ir

This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

نشریه علمی
مطالعات در دنیای رنگ
Journal of Studies in Color World
www.jscw.icrc.ac.ir

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
پژوهشگاه رنگ

دسترسی آنلاین: www.jscw.icrc.ac.ir
نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ / ۱۴، (۱۴۰۳) ۱، ۸۵-۷۱
نوع مقاله: مروری
دسترسی آزاد

مروری بر کاربرد تانن‌ها در رنگرزی و پوشش

مژگان حسین‌نژاد[1*]، نرگس ذاکر مقدم[2]، کمال‌الدین قرنجیگ[3]

۱- دانشیار، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵۴.
۲- دانشجوی کارشناسی، دانشکده علوم، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۶-۱۵۷۸۵.
۳- استاد، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵۴.

اطلاعات مقاله

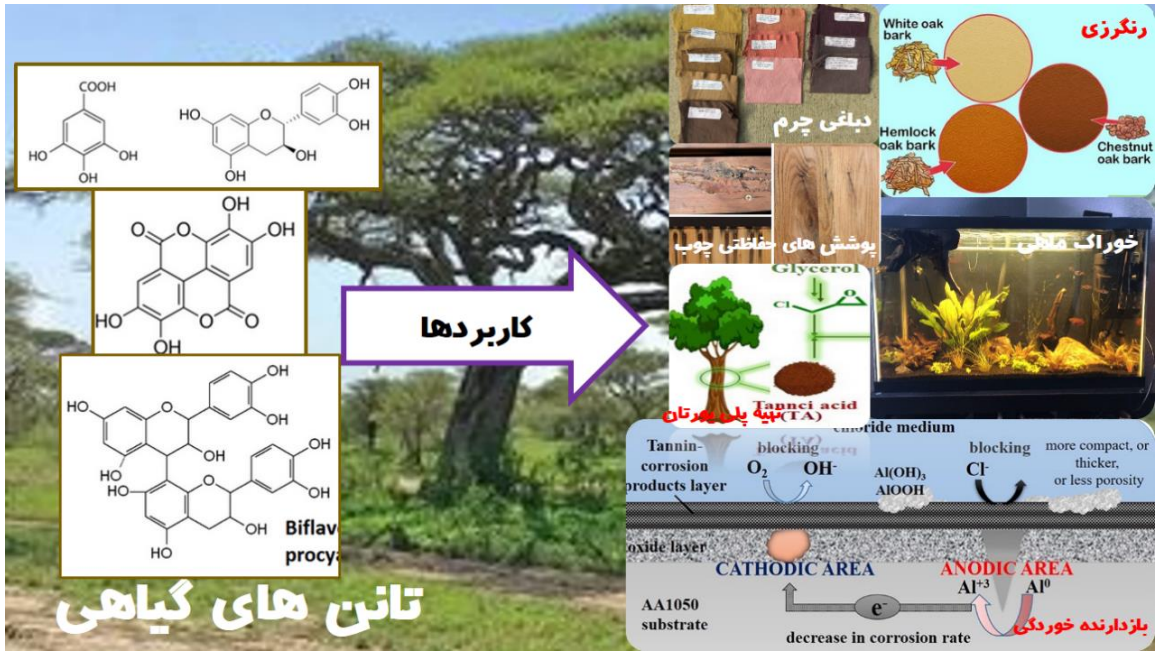
تاریخچه مقاله:
تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۹/۱۳
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۱/۲۸
در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۲/۱۲/۲۲
شاپا چاپی: ۷۲۷۸-۲۲۵۱
شاپا الکترونیکی: ۲۲۲۳-۲۳۸۳

DOR: 20.1001.1.22517278.1402.14.1.6.1

واژه‌های کلیدی:
تانن‌ها
استخراج
رنگرزی
دندانه
رزین پلی‌یورتان
مواد نگهدارنده چوب

چکیده

تانن‌ها ترکیبات زیست‌سازگار طبیعی بوده و در منابع گیاهی به وفور یافت می‌شوند. این ترکیبات ساختار پلی فنلی مشابه فنل‌های شیمیایی دارند. روش‌های مختلفی برای استخراج تانن ها گزارش شده است که روش جامد-مایع به همراه استفاده از آب به عنوان حلال، بسیار مرسوم است. تانن‌ها دارای ویژگی ضداکسیدکنندگی نیز هستند که کاربردهای بهداشتی و پزشکی آن‌ها مربوط به همین خاصیت است. کاربردهای مرسوم تانن‌ها شامل دباغی چرم، خوراک دام و شیلات، تولید نوشیدنی و تهیه چسب چوب می‌باشد. امروزه به دلیل ساختار پلی فنلی تانن ها و همچنین توجه به مسائل زیست‌محیطی، مطالعات برای توسعه کاربردهای آن در حال انجام است. برخی از کاربردهای نوظهور تانن‌ها بازدارنده‌های ضدخوردگی، بهبود خواص الیاف رنگرزی شده، پوشش‌های حفاظتی چوب و تهیه رزین‌های پلی‌یورتان هستند. این مقاله به معرفی تانن‌ها، روش‌های استخراج و مهم‌ترین کاربردهای آن‌ها پرداخته و آخرین تحقیقات منتشر شده را معرفی می‌کند. در انتها محدودیت‌های هزینه‌ای و تجاری‌سازی مورد بررسی قرار می‌گیرد.



۱- مقدمه

منشاء کلمه تانن مشخص نیست اما معنای لغوی آن در زبان فرانسه تبدیل پوست به چرم است که در سال ۱۸۰۲ معرفی گردید. در واقع استفاده از پوست درخت بلوط در فرایند دباغی چرم را تانن‌دار کردن می‌نامیدند. اما احتمالا این واژه دارای پیشینه قدیمی‌تر بوده که در زبان یونانی با ریشه سلتی[1] به درخت بلوط اطلاق می‌شد. در طبیعت، بسیاری از رسته‌های گیاهی مانند چوب شاه بلوط، سماق، سنجد، کبراچو، بلوط، کاج و غیره دارای تانن هستند. بر اساس منشا طبیعی، جرم مولکولی تانن‌ها متفاوت بوده و از ۱۰۰۰ تا حدود ۲۰۰۰۰ دالتون متغیر است. در نتیجه، این ترکیبات شیمیایی دارای ساختار نسبتا پیچیده‌ای دارند. تانن‌ها می‌توانند در بخش‌های مختلف گیاه از ریشه تا میوه وجود داشته باشند. کاربردهای زیستی تانن‌های استخراج شده در گیاه بر اساس منطقه برداشت، میزان رشد، میزان استفاده از سموم، حشرات و فصل برداشت متغیر است. تانن‌ها می‌توانند ظاهر بسیار متفاوتی از پودرهای بی‌شکل زرد روشن یا سفید تا توده‌های براق، تقریباً بی‌رنگ، با بوی مشخص و طعم گس از خود نشان دهند (۲ ،۱). نامگذاری و ارائه یک تعریف جامع برای تانن‌ها که تمام ویژگی‌ها و خواص آن‌ها را در بر بگیرد، کار ساده‌ای نیست. در سال ۲۰۰۱، یک تعریف براساس ساختار مولکولی تانن‌ها و منشا و نقش آن‌ها ارائه شده است که عبارت است از: تانن‌ها متابولیت‌های[2] ثانویه پلی‌فنلی و یا گالوئیل[3] استرها و مشتقات آن‌ها بوده که در آن‌ها بخش‌های گالوئیل یا مشتقات آن‌ها به انواع هسته‌های پلی‌ال، کاتچین و تری‌ترپنوئید متصل می‌باشند. تانن‌ها، پروآنتوسیانیدین‌های الیگومری و پلیمری بوده که می‌توانند الگوهای جفت داشته باشند و یا با جایگزینی فلاوانیل‌های[4] متفاوت، تانن‌های متراکم را تشکیل دهند (۳). برخی از محققان، معتقد هستند که تعریف تانن‌ها باید بر اساس بوم‌شناسایی شیمیایی باشد. زیرا تانن‌ها تحت تاثیر برهم‌کنش‌های گیاهی بوده و تعریف آن‌ها براساس ساختارهای شیمیایی، نمی‌تواند شرایط عملکردی را پوشش دهد (۱). اولین کاربرد تانن‌ها، کاهش پوسیدگی پوست حیوانات، با استفاده از ویژگی رسوب‌دهندگی پروتئین‌ها است. به مرور کاربرد تانن ها، از صنایع دارویی تا غذایی گسترش یافت. در طب سنتی از تانن‌ها در درمان اختلالات مختلف دستگاه گوارش مانند اسهال و التهاب استفاده می‌شده است. امروزه این ترکیبات در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد. تانن‌ها در تغذیه حیوانات برای بهبود کیفیت شیر و گوشت و همچنین بهبود سلامت آن‌ها استفاده می‌شود. تانن‌ها دارای ویژگی‌های ضدمیکروبی و ضداکسیدکنندگی بوده که می‌تواند برای بهبود وضعیت ایمنی و نگهداری مواد خوراکی مورد استفاده قرار گرفته و برای افزایش شاخص سلامتی مواد خوراکی مورد استفاده قرار گیرد (۴). در این مقاله ابتدا ضمن معرفی و تشریح تانن‌ها به کاربردهای آن‌ها در صنعت رنگرزی و پوشش پرداخته می‌شود.

۲- تهیه تانن‌ها

۲-۱- تانن‌های طبیعی

تانن‌ها ترکیبات ثانویه بسیار هیدروکسیله بوده که از طریق سوخت و ساز ثانویه گیاه تهیه می‌شوند. تانن‌ها در بخش‌های مختلف گیاهان، از ریشه تا برگ و ساقه می‌توانند وجود داشته باشند. تانن‌ها در اندامک کلروفیل که با عنوان، تانوزوم نامیده می‌شود، ذخیره شده و با پروتئین‌های گیاهی تعامل ندارد. سوخت و ساز تانن‌ها تنها بعد از مرگ سلول کلروفیلی آغاز شده و سپس تجزیه می‌شوند. گاهی اوقات تانن‌ها به صورت مولکول‌های کوچک در بخش‌های گیاهی با فعالیت زیستی بالا یافت می‌شوند. به‌طورکلی، گیاهانی که دارای ظرفیت قوی برای سنتز پروآنتوسیانیدین هستند، مقادیر قابل‌توجهی از تانن‌های قابل آبکافت را نمی‌توانند سوخت و ساز کنند و برعکس. تانن‌های دریایی، عمدتاً در فیزودهای[5] جلبک‌های قهوه‌ای یافت می‌شوند. فیزودها واکوئل‌های[6] سلولی هستند که اجزای اصلی سیتوپلاسمی سلول‌های بالغ را تشکیل داده که کانال‌های مخاطی قشر را پوشش می‌دهند. هنگامی که فلوروتانن‌ها توسط فیزودها آزاد می‌شوند، می‌توانند با پلی‌ساکارید آلژینیک اسید پیوند برقرار کرده و در تولید ساختار دیواره سلولی جلبک قهوه‌ای موثر باشد. عملکرد تانن‌ها با فعل و انفعالات گیاهی و محیطی مرتبط است. تانن‌ها معمولاً به عنوان عوامل محافظتی در برابر تنش اکسیدشدن و اثر عوامل خارجی مانند حضور باکتری‌ها، تابش خورشید و تغییرات دمایی و کم آبی شناخته می‌شوند. علاوه بر این، آن‌ها به دلیل طعم اسیدی و خاصیت رسوب پروتئین‌ها قادر به جلوگیری از فعل و انفعالات مخرب و ناخواسته در گیاهان می‌شوند. برخی شرایط پاتولوژیک خاص باعث افزایش تولید تانن توسط گیاه می‌شود. برای مثال، گال، یک گیاه غنی از تانن بوده که در نتیجه حمله حشرات، مقدار تانن بیشتری تولید می‌کند. به صورت مشابه، تولید فلوروتانن توسط عوامل محیطی خاصی مانند شوری و بروز تابش خورشید افزایش می‌یابد. محتوای تانن ممکن است براساس گونه گیاهی، قسمت خاص گیاه و عوامل خارجی مانند زمان برداشت، فصل برداشت، شدت روشنایی متفاوت باشد. تخمین زده شده است که سطح تانن‌های گیاهی که معمولاً در اکثر بافت‌های گیاهی یافت می‌شود، در محدوده ۲ تا ۵ درصد وزن تازه است. با این حال، محتوای تانن می‌تواند تا ۲۵ درصد وزن خشک

[1] Celtic
[2] Metabolites
[3] Galloyl
[4] Flavanyl
[5] Physodes
[6] Vacuoles

افزایش یابد. همین نسبت برای محتوای فلوروتانن در جلبک دریایی خشک، با بیشترین مقادیر در جلبک‌های قهوه‌ای از عرض‌های جغرافیایی معتدل و شمالی، در تابستان گزارش شده است. تانن‌ها دارای ویژگی آنتی‌اکسیدانی زیاد بوده که قابلیت آبکافت داشته و در اکثر اجزای گیاهان در دسترس می‌باشند. در برخی مطالعات تانن‌ها را براساس قابلیت آبکافت و ساختارهای اکسایشی طبقه‌بندی می‌کنند. مطالعه توالی ژنتیکی در تولید تانن‌ها نشان می‌دهد که تولید تانن‌ها از چهار مرحله ژنتیکی عبور کرده که در زیر طبقات گیاهان علفی وجود ندارند که این موضوع توسط بررسی‌ها DNA و روش‌های توالی‌یابی تایید شده است (۵، ۶).

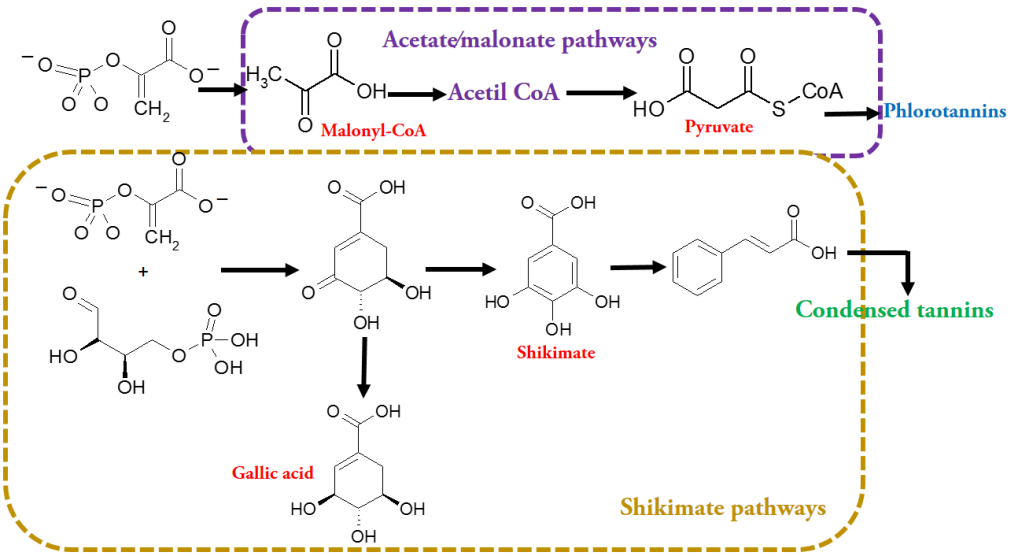
۲-۲- سنتز زیستی تانن‌ها

مسیرهای سنتز زیستی تانن‌ها ناشی از چرخه کالوین[1] است. این فرایند در کلروپلاست‌ها اتفاق افتاده و سبب تبدیل دی‌اکسید کربن به گلیسرآلدئید-۳-فسفات و انباشته شدن کربوهیدرات (مانند ساکاروز و نشاسته) می‌شود. محصولات چرخه کالوین می‌توانند وارد مسیرهای گلیکولیتیک[2] یا اکسیداتیو پنتوز فسفات شوند و مولکول‌های پیش‌ساز را از طریق مسیرهای استات/مالونات[3] و شیکیمات[4] برای سنتز تانن باز گردانند (شکل ۱). مسیر شیکیمات بیشتر در گیاهان، به ویژه در قارچ‌ها و باکتری‌ها یافت می‌شود و به عنوان محصول نهایی فنیل آلانین و سایر بلوک‌های ساختمانی مانند پیش‌سازهای تانن‌های گیاهی مانند پارا کوماریک اسید و اسید گالیک که برای سنتز سوخت و ساز کننده‌ها ضروری هستند، مشاهده می‌شود. این مسیر در پلاستیدها وجود داشته و با فسفونولپیرووات[5] (یک متابولیت از مسیر گلیکولیتیک) و اریتروز-۴-فسفات[6] (ناشی از مسیر پنتوز-فسفات) آغاز می‌شود. این مسیر دارای اهمیت زیادی بوده و در سطوح مختلف آنزیمی تا رده‌های گیاهی قابل تنظیم است. پیش ساز فلاونوئیدها پس از عمل سه آنزیم مختلف شامل فنیل‌آلانین آمونیا لیاس، ۴-هیدروکیلاز سینامیک اسید و ۴-کومارین اسید به دست می‌آید. در گیاهان چندین ایزوژن مختلف از فنیل‌آلانین آمونیا لیاس وجود دارد که برای تولید ترکیبات مختلفی مانند تانن یا لیگنین فعال می‌شوند (۷).

۳- روش‌های استخراج تانن‌ها

تانن‌ها به دلیل کاربردهای بالقوه و متنوع مورد توجه واقع شده‌اند. آن‌ها در طبیعت فراوانی بالایی دارند. با این حال، مقدار آن در گیاه به جغرافیا، منشأ زیستی، گونه‌ها، جمعیت‌ها، سن و موقعیت درخت، یعنی چوب درونی یا بیرونی درختان بستگی دارد. با توجه به کاربردهای بالقوه، تحقیقات مربوط به تانن افزایش زیادی یافته است. با این حال، به دلیل ماهیت ناهمگن تانن‌ها، فرایند استخراج به عنوان چالش اصلی برای ارزش‌گذاری آنها باقی مانده است.

[1] Calvin cycle
[2] Glycolytic
[3] Acetate/malonate
[4] Shikimate
[5] Phosphoenolpyruvate
[6] Erythrose-4- phosphate



شکل ۱: فرایند سنتز زیستی تانن‌ها (۷).

Figure 1: Biosynthesis process of tannins (7).

استخراج تانن ها در یک پروتکل واحد انجام نمی‌شود و روش‌ها به طور گسترده‌ای متغیر هستند. بنابراین، تانن استخراج شده حاوی انواع مختلفی از ناخالصی‌ها از جمله مواد معدنی، استیلبن‌ها و قندها است (۴). به عنوان مثال، وجود کربوهیدرات در تانن‌ها اثر ضد قارچی آن را کاهش می‌دهد و همچنین مشکلاتی را در هنگام آغشته کردن به چوب برای نگهداری ایجاد می‌کند. علاوه بر این، مقدار ناخالصی‌ها به عوامل پردازش مانند اندازه ذرات، دما، فشار، زمان، نوع حلال و نسبت جامد به حلال بستگی دارد. تحقیقات زیادی در این خصوص منتشر شده که نشان می‌دهد، دما و نسبت جامد به حلال محتوای کربوهیدرات را در تانن‌های استخراج شده کنترل می‌کند. از این رو، استخراج تانن‌ها باید با کنترل دقیق عوامل عملیاتی انجام شود. به طور کلی، تانن‌ها یا با آب داغ یا آب همراه با حلال‌های دیگر از مواد گیاهی مانند پوست، چوب، ساقه، برگ استخراج می‌شوند. استن، اتیل استات، اتیل اتر، متانل، اتانل، سولفیت سدیم و هیدروکسید سدیم، توسط محققین مختلف به عنوان حلال با یا بدون آب استفاده شده است. دنتینهو[1] و همکارانش از استن برای استخراج تانن از برگ‌های خشک و ساقه‌های سبز گل رز، استفاده کردند. متانل ۷۵ درصد (با آب) برای استخراج تانن از پوست درخت کاج استفاده شد. مشخصات فنلی عصاره‌ها حضور ده ترکیب را نشان داد که اسید گالیک و کاتچین فراوان‌ترین گونه‌ها است. هیدروکسیل (OH) گروه عاملی مکرر در تمام عصاره‌های مورد تجزیه و تحلیل بود. در غلظت ۲۵ میکروگرم بر میلی‌لیتر، عصاره‌ها فعالیت مهار رادیکال آزاد ۹۰ درصد DPPH را نشان دادند (۷). در مطالعات دیگر، متانل ۵۰ تا ۸۰ درصد برای استخراج تانن از درخت اقاقیا و رزماری مرداب بکار رفت. عصاره‌های استخراج شده حاوی فلاونوئیدها و گلوکز، با غلبه قوی مونومرهای کالکون و گالوکاتچینگالات معمولی از نوع پروآنتوسیانیدین‌های تانن تغلیظ شده بودند. در تحقیق دیگری، روش مایکروویو برای استخراج تانن از پوست درخت اقاقیا سیاه بررسی شد و در آن از آب، متانل ۸۰ درصد و اتانل ۸۰ درصد برای تزریق و خیساندن استفاده شد. علاوه بر این، حلال متانل (۶۰درصد) نیز با روش فراصوت برای استخراج تانن از بلوط مورد مطالعه قرار گرفت. مطالعات نشان داد که عصاره‌های به دست آمده مملو از اسید گالیک بوده و بازده استخراج در محیط الکلی بالاتر از آب می‌باشد (۸، ۷).

کاربرد مواد افزودنی مانند آنزیم‌ها و اسیدها بر کیفیت و مقدار تانن تأثیر مثبت می‌گذارد. در یک پژوهش، اثر افزایش آنزیم در حلال استخراج مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که محتوای تانن در محلول افزایش یافته است. در این تحقیق از پلی‌گالاکتروناز و پکتین لیاز برای استخراج تانن از پوست انگور استفاده شد. اثر آنزیم‌ها به این صورت است که دیواره سلولی گیاه را تخریب کرده و باعث ایجاد منافذ اضافی می‌شوند، در نتیجه آزاد شدن تانن از پوست انگور بهبود می‌یابد. در تحقیق دیگری، از ۰/۰۱ درصد اسید اسکوربیک و ۷۰ درصد استن برای استخراج تانن استفاده شد. نتایج نشان داد که این محلول تأثیر مثبتی بر استخراج تانن کل، شامل تانن‌های متراکم و فلوروتانین از ریزجلبک‌ها دارد. با این حال، در بین روش‌های مختلف، روش استخراج آب گرم همچنان رایج است و معمولاً برای استخراج تانن در صنعت نیز استفاده می‌شود. همچنین در آزمایشگاه به دلیل سادگی روش و هزینه کمتر آن دارای محبوبیت زیادی است. علاوه بر این، برخی از محققان حتی گزارش دادند که میزان تانن‌های متراکم و قابل آبکافت استخراج شده در زمانی که حلال آب داغ بود، بالاترین میزان را داشت. این ممکن است با عوامل پردازش استخراج تانن مانند گونه‌ها، انواع مواد خام، اندازه ذرات، دما و زمان مرتبط باشد. انواع حلال و دمای آن نیز بر استخراج تأثیر می گذارد که ممکن است بر حجم کل استخراج نیز موثر باشد. با این حال، دما بسته به مواد خام، فرایند استخراج، زمان و اندازه ذرات متفاوت است. برای استخراج تانن از پوست درخت صنوبر در آب گرم، دمای بهینه ۸۵ درجه سانتی‌گراد بوده اما برای استخراج تانن از پوست درخت کاج و گال مانجاکانی[2]، دمای بهینه به ترتیب ۹۰ و ۷۵ درجه سانتی‌گراد گزارش شده است (۸). هنگامی که متانل یا اتانل با آب به عنوان حلال استفاده می‌شود، دمای استخراج بین ۶۰ تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد متغیر است اما استخراج در دماهای بالا، نتایج بهتری دارد. در مورد حلال هیدروکسید سدیم، بهترین دما ۸۵-۸۰ درجه سانتی گراد بوده اما در حضور استن، این دما تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد کاهش می‌یابد. اعمال فشار به استخراج تانن‌ها در دمای پایین‌تر کمک می‌کند و همچنین استفاده از فناوری‌های پیشرفته مانند فراصوت، مایکروویو سبب کاهش دمای استخراج می‌شود. با این حال، اندازه ذرات نقش مهمی در فرایند استخراج دارد. برای استخراج کارآمد، قسمت‌های مختلف گیاه قبل از هر نوع استخراج، خرد و یا آسیاب می‌شوند. با این حال، اندازه ذره بهینه بسته به عوامل دیگر مانند سطح کارایی، زمان، دما، نوع حلال، نوع مواد خام و فرایند متفاوت است. استخراج تانن زمانی که اندازه ذرات کوچک‌تر باشد، سریع‌تر است زیرا حلال‌ها به راحتی به درون ذره نفوذ می‌کنند بنابراین زمان استخراج کاهش می‌یابد (جدول ۱). علاوه بر روش‌های مرسوم استخراج تانن، بسیاری از فرایندهای پیشرفته دیگر از جمله مایکروویو به کمک مایع یونی فوق‌العاده بحرانی، روش استخراج آب داغ با کمک مادون قرمز و تحت فشار وجود دارد. در روش استخراج آب تحت فشار از دمای ۳۷۴ درجه سانتی گراد و فشار ۲۲/۱ مگاپاسکال استفاده می‌شود.

[1] Dentinho

[2] Galls manjakani

جدول ۱: مقایسه روش‌ها و شرایط استخراج تانن‌ها (۸).

Table 1: Comparison of tannin extraction methods and conditions (1).

Solvent	Temp. (°C)	Time (hours)	Part	Size	Source
Acetone-water	50	10	Bark	-	berry
	28-30	10	Whole part	-	algae
	Room	24	Sawdust	-	Oak
	Room	48	Leaves and stems	1 mm	Rockrose
	60	2	Rice straw	1 mm	-
Acetone-ethanol	-	24	Leaves	-	Guava
Methanol-water	-	0.04	Acorn	200µm	-
	60	0.5	Shoot	-	Marsh rosemary
	120	2	Barks	1.2 mm	Radiata pine
Hot water	60	0.08	Barks	3 mm	Norway spruce
	105	6	Barks	-	Red Angico
	50	2	Galls	-	Manjakani
Normal water	Room	12	Pod	-	Babul
Hot water and Methanol-water	60	4	Barks	-	Fever tree
Water-NaOH	70	0.67	Barks	-	Masuri berry
Hot water and Water-NaOH	-	6	Barks	-	Pattern wood
methanol-water	40	2	Barks	0.5 mm	Black wattle

در روش فروسرخ، از لام فروسرخ برای گرم کردن در طول استخراج استفاده می‌شود. کارایی این روش به طول موج منبع مادون قرمز، فاصله منبع فروسرخ و ماده و حلال بستگی دارد. استخراج تانن‌ها توسط تابش گاما نیز مورد مطالعه قرار گرفته است. در این روش، حلال‌های خاصی برای خیساندن مواد مورد نیاز است. از سوی دیگر، مواد و حلال‌ها را می توان با پرتوهای گاما نیز تابش کرد. یکی دیگر از فناوری‌های مدرن برای استخراج تانن، سیال فوق بحرانی است که در آن از حلال‌های فوق‌بحرانی مانند دی‌اکسید کربن، بوتان، پنتان، هیدروکربن‌های فلوئوردار، هگزا فلوراید گوگرد و اکسید نیتروژن استفاده می‌شود. بازده استخراج و کیفیت تانن‌ها به مدت زمان استخراج بستگی دارد. مدت زمان طولانی استخراج، سبب تولید مقدار بیشتری تانن می‌شود. ساختار سلولی گیاه با گذشت زمان در حلال‌ها از بین می‌رود و عملکرد استخراج تانن افزایش می‌یابد، اما کیفیت ممکن است با گذشت زمان کاهش یابد. نسبت حلال به جامد عامل مهم دیگری است که بر فرایند استخراج تانن‌ها حاکم است. اختلاط مداوم حلال‌ها با ذرات نیز به فرایند استخراج کمک می‌کند و اختلاط بهتر زمانی امکان‌پذیر است که نسبت حلال به جامد بالاتر باشد (۹ ،۸).

۴- کاربرد تانن‌ها

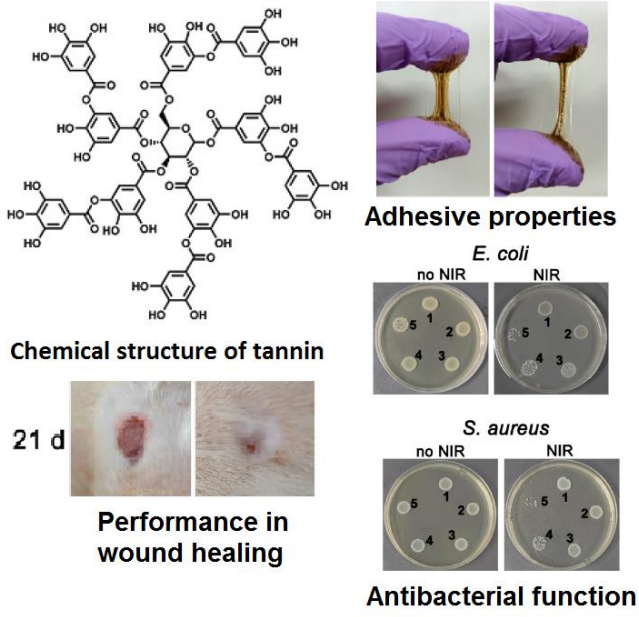
در گیاهان آوندی، تانن‌ها توسط اندامک‌های مشتق از کلروپلاست تولید می‌شوند و به طور فیزیکی در واکوئل‌ها یا موم سطحی گیاهان قرار می‌گیرند. این مکان‌های ذخیره‌سازی، تانن‌ها را در برابر تخریب، سوخت و سازها در بافت زنده و تهاجم حشرات حفظ می‌کند. از طرف دیگر، تانن‌ها اغلب در نواحی رشد درختان، یعنی آبکش ثانویه و آوند چوبی، لایه بین قشر و اپیدرم یافت می‌شوند. به طور کلی میزان تانن در پوست نسبت به سایر قسمت‌های درخت، یعنی برگ، چوب و شاخه بیشتر است. تانن‌ها نیز از نظر خواص متفاوت هستند. در این بخش کاربردهای مختلف انواع تانن ها مورد بحث قرار می‌گیرد (۸).

۴-۱- کاربرد تانن‌ها در فرایند رنگرزی و دباغی چرم

تانن‌ها به‌عنوان مواد رنگزای طبیعی در رنگرزی و دندانه دادن الیاف طبیعی مانند پنبه، پشم یا ابریشم صدها سال است که مورد استفاده

قرار می‌گیرد (۱۰). کاربرد اصلی تانن به عنوان ماده رنگزای طبیعی برای رنگرزی الیاف و یا منسوجات طبیعی است. یک فرایند مداوم برای رنگرزی پارچه‌ها با تانن‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد که شامل عبور پارچه از میان منفذ باریک بین غلطک‌های رنگرزی و سپس فشردن پارچه و تثبیت رنگ با هوای گرم است. در نهایت نمونه‌ها کاملا آبکشی می‌گردد. این روش که با نام رنگرزی پد-خشک شناخته می‌شود، با استفاده از تانن‌های استخراج شده از برگ اکالیپتوس در اندونزی بسیار مرسوم است. تحقیقات متعددی برای بهبود رنگرزی الیاف و منسوجات با تانن‌ها انجام شده که یکی از دستاوردها، اضافه کردن پروتئین‌ها در رنگرزی و تنظیم غلظت، دما و زمان رنگرزی است که براساس پروتئین بکار رفته سبب بهبود خواص رنگی و ثباتی می‌شود. بهبود خواص رنگی در حضور پروتئین‌ها به دلیل تشکیل پیوندهای هیدروژنی و ایجاد فعل و انفعالات آب‌گریز است (۱۱). لیمان[1] و همکارانش، از تانن تغلیظ شده (از نوع قابل آبکافت) را از پوست هندوانه و هسته دانه انبه استخراج نموده و برای رنگرزی پنبه استفاده کردند. هر دو عصاره به دست آمده دارای رنگ‌سازهای مختلف با رنگ‌های متفاوت شامل فلاونوئید، بتاسیانین، کورستین، کاروتن همراه با تانن متراکم و قابل آبکافت بودند. آن‌ها برای تثبیت رنگ بر روی کالا از دندانه‌های فلزی آلومینیم، آهن، مس و قلع استفاده نمودند. به‌علاوه الیاف رنگرزی شده در حضور دندانه‌ها، خواص ثباتی بالایی نشان دادند (۱۲). دولو[2] و همکارانش عصاره‌های غنی از تانن پوست بادام زمینی، بادام هندی، نارگیل و دانه ماکادمیا را برای رنگرزی الیاف پشمی بکار بردند. مطالعات نشان داد که در ۱۰۰ گرم عصاره حدود ۷۱ میلی‌گرم تانن وجود دارد. بالاترین برداشت رنگی در pH=۳ برای پوست بادام هندی و pH=۵ برای سایر منابع به دست آمد. الیاف رنگرزی شده، بدون دندانه دارای خواص ثباتی خوب بودند اما در حضور دندانه، برداشت رنگی تا حدود ۲۰٪ بهبود داشت (۱۳). علاوه بر این، تانن‌ها دارای خواص ضد باکتری بوده (۱۴) که در حضور نمک‌های فلزی (مانند نمک‌های مس، قلع و آلومینیم) افزایش می‌یابد. در میان دندانه‌های معدنی مطالعه شده، بهترین گزینه استفاده از سولفات مس ۰/۵و ۱٪ بود زیرا فعالیت ضد میکروبی آن حتی پس از ۲۰ بار شستشو برای پارچه‌های رنگرزی‌شده طبیعی پنبه و ابریشم حفظ می‌شود. مطالعات نشان می‌دهد که عصاره اقاقیا و پوست گردو، خواص ضدباکتری قوی برای کاربرد در منسوجات بیمارستانی و همچنین استفاده در لباس‌های ورزشی یا خانگی برای جلوگیری از بوی بد دارند (۱۱). وو[3] و همکارانش از تانن در تهیه چسب‌های زیستی دارای ویژگی‌های ضداکسیدکنندگی، ضدالتهابی و ضدمیکروبی استفاده نمودند. نسبت تورم، استحکام مکانیکی، کشش و چسبندگی مواد تهیه شده به ترتیب ۶۰ درصد، ۱ مگاپاسکال، ۲۷۰ درصد و ۴۰ کیلوپاسکال بود. تانن تهیه شده خواص ضد سرطانی قوی و فعالیت ضدمیکروبی قوی در مقابل استافیلوکوکوس اورئوس و اشریشیا کلی با بیش از ۹۰ درصد مرگ باکتری نشان داد (شکل ۲) (۱۵).

[1] Liman
[2] Dulo
[3] Wu

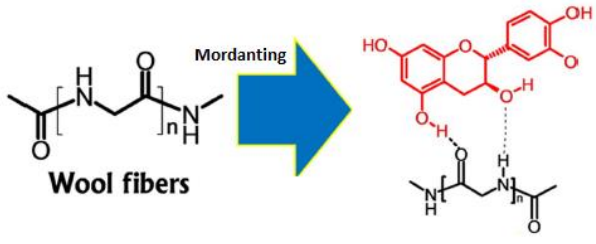


شکل ۲: تانن مورد استفاده در تهیه چسب زخم دارای خواص ضد باکتری (۱۵).

Figure 2: Tannin used in the preparation of wound adhesive and antibacterial properties (15).

یکی از کاربردهای مهم تانن‌ها در رنگرزی طبیعی به عنوان دندانه می‌باشد (۱۶). پوسته خارجی الیاف پشم دارای فلس‌هایی بوده که سبب نفوذ ناپذیری ماده رنگزا می‌گردد. مواد شیمیایی و یا طبیعی خاص و گاهی اوقات عملیات مکانیکی می‌تواند این پوسته را تضعیف کرده و یا از بین ببرد، بنابراین سرعت نفوذ ماده رنگزا به داخل الیاف افزایش می‌یابد. بدین ترتیب پشمی که تحت تأثیر محلول‌های شیمیایی، ترکیبات طبیعی یا عملیات مکانیکی قرار گرفته نسبت به پشم معمولی خاصیت جذب ماده رنگزای بیشتری پیدا کرده و پر رنگ‌تر می‌شود. به عبارت دیگر کلاف سفید پشم بدون دندانه اگر با مقداری روناس جوشانده شود، رنگی که الیاف پشم به خود گرفته بسیار ناچیز و نایکنواخت است و بعد از شستشو تمام یا قسمتی از همین رنگ مختصر و نامطلوب از بین رفته و ضمناً ثبات این الیاف در مقابل شستشو کم است. حال اگر همان مقدار کلاف قبل از رنگرزی با دندانه فلزی دندانه‌دار شود و سپس داخل حمام رنگرزی شود، مقدار ماده رنگزای جذب شده توسط الیاف پشم بسیار زیادتر و ثبات نیز در برابر شستشو افزایش یافته و بعلاوه رنگ یکنواخت‌تری نیز بدست می‌آید (۱۷). طرز عمل دندانه به این صورت است که بر روی الیاف خلل و فرج ایجاد کرده و احتمال برهم‌کنش بین ماده رنگزا و لیف و درنتیجه نفوذ ماده رنگزا را افزایش می‌دهد. از طرف دیگر، بین کالا و فلز پیوند کئوردینانسی تشکیل می‌شود. در مورد تانن‌ها مکانیزم عمل تفاوت دارد. گروه‌های هیدروکسیل تانن‌های گیاهی سبب ایجاد پیوندهای موثر با انواع الیاف و مواد رنگزا شده، در نتیجه باعث تثبیت ماده رنگزا بر روی منسوجات می‌گردد. دندانه‌های مبتنی بر تانن‌های گیاهی برای رنگرزی الیاف طبیعی به ویژه پنبه و پشم با انواع مواد رنگزای طبیعی دارای عملکرد عالی هستند. مکانیزم عملکرد تانن‌ها به عنوان دندانه در شکل ۳ نشان داده شده است (۱۸). پیوندهای هیدروژنی در عملکرد تانن‌ها برای افزایش خواص ثباتی بسیار مهم هستند.

یک بررسی دقیق در مورد دلایل استفاده و نحوه انتخاب دندانه‌های طبیعی دارای عنصر فلزی و کاربرد آن در رنگرزی طبیعی منسوجات سنتی و اثرات فرهنگی، مذهبی و اجتماعی آن در منطقه خاور دور انجام شده است. نتایج نشان می‌دهد که علاوه بر پیش‌نیاز دانش فنی و مدیریت منابع، نیازهای فرهنگی نیز تاثیر بسزایی در انتخاب و کاربرد گیاهان به عنوان دندانه طبیعی دارند. ونکر[1] و همکارانش عصاره‌های استخراج شده از بخش‌های مختلف گیاه ایوریا را به عنوان دندانه در رنگرزی الیاف ابریشم استفاده کردند. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که عصاره مستخرج از برگ گیاه بیشترین اثربخشی را دارد. این گروه در یک پژوهش دیگر از گیاه پیروس به عنوان منبع طبیعی دندانه استفاده کردند. آن‌ها عصاره استخراج شده از ریشه گیاه را برای رنگرزی ابریشم بکار بردند و دریافتند که ویژگی‌های ثباتی الیاف رنگرزی شده نسبت به زمانی که از دندانه استفاده نشده بود، افزایش چشمگیری دارد. استفاده از گیاهان حاوی عناصر فلزی به عنوان دندانه یک روش جایگزین و امیدوار کننده برای حذف دندانه های فلزی بوده که گاهی اوقات سمی نیز هستند. چایرات[2] و همکارانش از عصاره میوه منگوستین به عنوان ماده رنگزای طبیعی و دو نوع دندانه گیاهی و فلزی برای رنگرزی الیاف پنبه و پشم استفاده کردند. آن‌ها نشان دادند که روش دندانه همزمان برای هردو لیف سبب افزایش ثبات شستشویی و نوری و عمق رنگی می‌گردد. بهرحال الیاف رنگرزی شده با دندانه‌های گیاهی دارای ویژگی‌های ثباتی ضعیف‌تری نسبت به دندانه‌های فلزی داشتند. همین گروه از اسکاتلاتوم[3] به عنوان دندانه گیاهی در رنگرزی الیاف پنبه استفاده کردند. مطالعات میکروبی انجام شده در حین فرایند رنگرزی و پس از آن نشان می‌دهد که پساب حاصله و لیف رنگرزی شده دارای اثرات میکروبی خطرناک نیستند و برای رنگرزی زیستی الیاف طبیعی مناسب هستند. از لحاظ خواص ثباتی، الیاف پنبه رنگرزی شده دارای ثبات شستشویی و نوری متوسط بودند (۱۹). ژانگ[4] و همکارانش از ضایعات کشاورزی و دانه میوه‌های غنی از تانن برای تولید مواد رنگزای طبیعی استفاده کرد و تأثیر آن را در رنگرزی الیاف پشم در حضور دندانه‌های معدنی و دندانه اقاقیا (غنی از تانن) ارزیابی کردند. دندانه‌ها با روش پیش دندانه بر روی الیاف اعمال شدند. نتایج نشان داد که الیاف رنگرزی شده در حضور دندانه‌ها خواص رنگی و ثباتی بهتری دارند (۲۰). بوشان[5] و همکارانش از عصاره لینگین به عنوان دندانه طبیعی غنی از تانن برای رنگرزی پشم استفاده کردند. عصاره تهیه شده از ضایعات کشاورزی به دست آمد و با روش پیش دندانه بر روی الیاف پشمی اعمال گردید.



شکل ۳: سازوکار دندانه دادن الیاف پشم با دندانه غنی از تانن (۱۸).
Figure 3: Mechanism of mordanting of wool fibers with tannin-rich mordant (18).

[1] Vanker

[2] Chairat
[3] Scutellatum
[4] Zhang
[5] Bhushan

خواص ثباتی به ویژه ثبات نوری الیاف رنگرزی شده در حضور دندانه، بهبود قابل‌توجهی نشان داد (۲۱). بسیاری از مقالات منتشر شده در مورد استفاده از دندانه‌های طبیعی مربوط به منابع غنی از تانن است. اما به دلیل عملکرد بهتر نمک‌های معدنی به دلیل ایجاد کمپلکس‌های فلزی قوی، جستجو برای معرفی دندانه‌های فلزی طبیعی نیز مورد توجه قرار گرفته است (۲۲).

دباغی یکی از مهم‌ترین مراحل تبدیل پوست به چرم است که به چرم استحکام، نرمی و مقاومت در برابر مواد شیمیایی، پایداری حرارتی و خواص ضدمیکروبی می‌دهد. دباغی کروم یکی از رایج‌ترین فرایندهای دباغی صنعتی است زیرا چرم نرم و سبک را با پایداری حرارتی خوب و با سهولت پردازش می‌کند به طوری که دستیابی به این ویژگی‌ها با روش‌های دیگر تولید، دشوار است. متاسفانه، کروم به عنوان یک عامل بالقوه ایجاد سرطان شناخته می‌شود و هنگامی که به عنوان زباله تخلیه می‌شود باعث آلودگی خاک می‌گردد.

برخی دیگر از مشکلات دباغی بر پایه کروم شامل محدودیت در بازیافت و استفاده مجدد از ضایعات تولید چرم و منابع محدود در دسترس، آلودگی بیشتر، عوارض در تصفیه زباله، افزایش نیاز به اکسیژن زیستی و همچنین نیاز به اکسیژن شیمیایی است. به دلیل نگرانی‌های زیست محیطی و مقررات جدید، صنعت چرم دوباره به سمت استفاده از مواد و فرایندهای سبزتر و تمیزتر به جای استفاده از فرایندهای دباغی مبتنی بر کروم روی آورده است و تانن‌های گیاهی جایگزین مناسبی برای کروم هستند. ترکیبات کروم با کلاژن موجود در پوست حیوانات وارد واکنش شده و سبب ایجاد تغییرات دائمی در این پروتئین می‌شوند. تانن‌ها که دارای ساختار شیمیایی پلی‌فنل هستند، قادر به ایجاد پیوند عرضی با کلاژن، از طریق تشکیل پیوندهای هیدروژنی متعدد هستند. تحقیقات نشان می‌دهد که پایداری چرم در برابر حرارت در شرایط استفاده از تانن‌های گیاهی بهبود می‌یابد (۲۳).

۴-۲- کاربرد تانن‌ها در محافظت از چوب

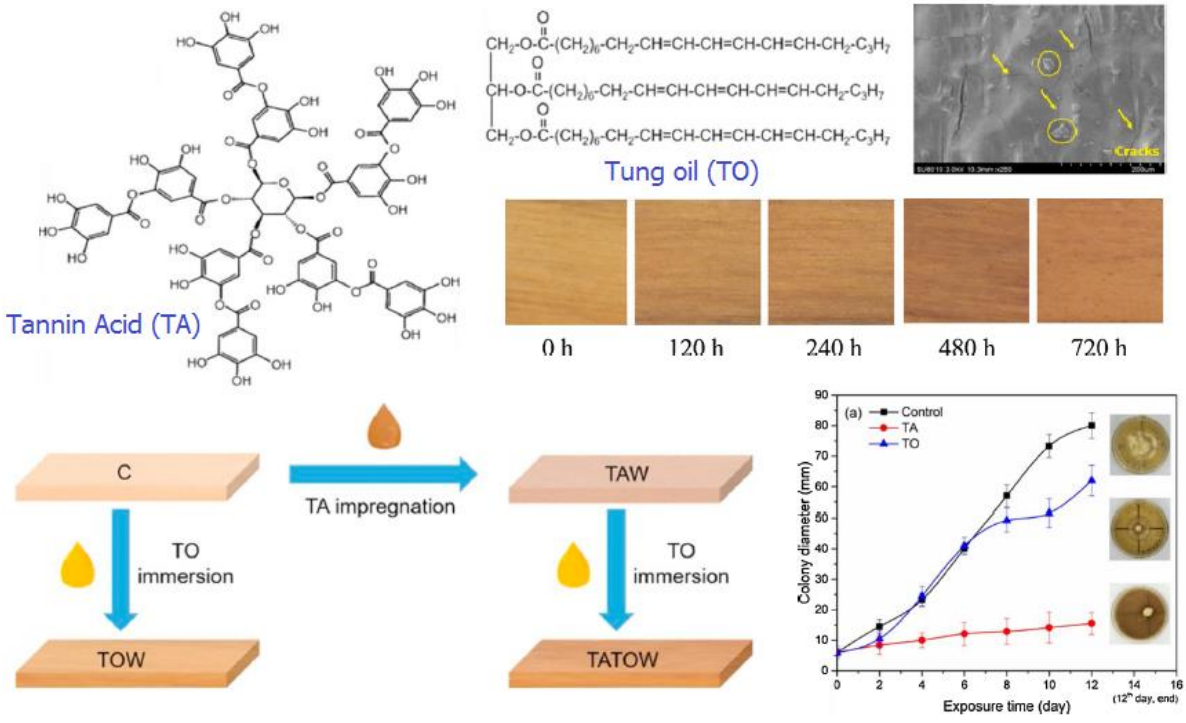
چوب و اقلام ساخته شده از چوب، مواد آلی و لیگنوسلولزی هستند که در معرض حمله عوامل مختلف زیستی قرار می‌گیرند، بنابراین تیمار چوب با مواد نگهدارنده و محافظت کننده دارای اهمیت زیادی است. تیمارهای شیمیایی با روش‌های مختلفی مانند فشار اشباع، غوطه‌وری، انتشار و تیمار در معرض خلا برای افزایش دوام الوارهای بزرگ انجام می‌شود. امروزه به دلیل آگاهی عمومی در مورد بهداشت و خطرات مواد سمی، عملکرد زیست‌محیطی و حساسیت مواد نگهدارنده چوب نقش فزاینده‌ای در توسعه و استفاده از آنها ایفا می‌کند. محققان به دنبال مواد طبیعی با منشا گیاهی یا حیوانی هستند تا جایگزین نگهدارنده‌های سمی قدیمی چوب شوند. تلاش‌های زیادی برای بهبود دوام زیستی یا سایر خواص چوب و همچنین کامپوزیت‌های چوبی با نگهدارنده‌های مبتنی بر تانن انجام شده است. یک تحقیق منتشر شده نشان داد که تانن‌های استخراج‌شده از پوست درخت کاج اثر محدودی در برابر حملات قارچی دارند، اما در شکل کمپلکس با یون‌های مس (II) مؤثرتر است. استفاده همزمان از تانن‌ها و اسید بوریک نیز می‌تواند آمایش دیگری برای محافظت از چوب باشد. از محلول‌های نگهدارنده مبتنی بر تانن و بور برای حفاظت از چوب استفاده شده است. اسید بوریک مصرفی در حضور تانن سبب ایجاد یک شبکه الیگومر فلاونوئید متقاطع در ساختار آوند چوبی شده و تانن‌های پلی‌فلاونوئید تولید شده برای حفاظت چوب، بسیار موثر هستند. به عبارت دیگر نقش اسید بوریک به دام انداختن و تثبیت پلیمر تانن در چوب است. تحقیقات نشان می‌دهد که اصلاح تانن میموزا[1] با کمپلکس مس-آمونیاک، سبب بهبود خواص ضدپوسیدگی چوب تیمار شده می‌گردد، در حالی که تانن اصلاح نشده هیچ اثر پیشگیرانه‌ای بر حمله قارچی ندارد. در مطالعه دیگری، گزارش شده است که آغشته کردن چوب به محلول آبی ۵٪ یا ۱۰٪ تانن میموزا می‌تواند مقاومت چوب را در برابر پوسیدگی ناشی از قارچ سفید افزایش می‌دهد. خواص موریانه‌کشی تانن‌ها نیز مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که چوب‌های تیمار شده با تانن‌های میموزا و کبراکو[2] مقاومت خوبی در برابر حمله موریانه‌های زیرزمینی در سطح بالای بارگیری تانن در داخل چوب نشان می‌دهند (حدود ۸۰ تا ۱۰۰ کیلوگرم تانن در هر متر مکعب چوب). با این حال، به نظر می‌رسد که تانن پوست درخت کاج در برابر آسیب موریانه اثری ندارد. اثر حفاظتی ناشی از برهم‌کنش تانن و بور با افزودن هگزامین تقویت می‌شود. نمونه‌های تیمار شده با این نگهدارنده ابتکاری در برابر حمله قارچ‌ها، موریانه‌ها و سوسک‌ها حتی پس از دوره‌های طولانی اعمال، نیز مقاوم هستند. از طرف دیگر تشکیل نگهدارنده تانن/ هگزامین+ اسید بوریک در داخل چوب باعث بهبود مقاومت مکانیکی و آتش‌سوزی می‌شود. مقاومت در برابر شرایط جوی چوب تیمار شده با کوپلیمرهای مبتنی بر تانن نیز مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که از آنجایی که تانن یک ترکیب حلقوی است، در زمان قرار گرفتن در معرض عوامل اقلیمی بیرونی، مشابه لیگنین دچار تخریب می‌شود. در مطالعه دیگری، تغییرات رنگ بیشتری نسبت به گروه شاهد در نتیجه فرایندهای هوازدگی در نمونه‌های چوب راش آغشته به تانن میموزا مشاهده شده است. افزودن پلی اتیلن گلیکول و کاپرولاکتام به نگهدارنده مبتنی بر تانن، سبب بهبود ویژگی‌های ارتجاعی پلیمر تشکیل شده در چوب می‌شود. محافظت از چوب تانن/ هگزامین + اسید بوریک نیز پتانسیل بالایی برای تولید

[1] Mimosa tannin
[2] Quebracho tannins

پانل‌های تخته سه‌لا بادوام طراحی شده برای هر دو شرایط داخلی و مرطوب نشان می‌دهد. اخیراً سخت شدن تانن‌ها با اجزای فوران مانند فورفورال و فورفوریل الکل به عنوان یک پلیمر کاملاً زیستی مورد مطالعه قرار گرفته است. اگرچه اصلاح خواص چوب با فورفوریل الکل به خوبی مستند و تجاری شده است، به نظر می‌رسد که واکنش فورفورال (به عنوان آلدئید) با تانن‌ها می‌تواند یکی دیگر از رویکردهای اصلاح کننده برای معرفی نگهدارنده‌های چوبی باشد (۲۳).

تانن‌های استخراج شده از پوست سرو قرمز غربی و درخت کاج، به صورت همگن در پوشش‌های آکریلیک پایه آبی، پراکنده و بر روی سطوح چوب صنوبر و افرا اعمال شده است. نتایج نشان می‌دهد که پوشش اعمال شده تا ۴۰ درصد سبب بهبود خواص سایشی چوب می‌گردد. از طرف دیگر وجود تانن باعث بهبود مقاومت در برابر رطوبت و ترک در پوشش شده و دو بار اعمال پوشش، خواص حفاظتی را به میزان چشمگیری، افزایش می‌دهد (۲۴). در یک مطالعه دیگر، اثر دو نوع تانن طبیعی اسید تانیک (TA) و روغن تونگ (TO) برای آمایش چوب به منظور افزایش دوام آن‌ها در فضای باز استفاده شدند (شکل ۴). برای این منظور، چوب کاج زرد جنوبی ابتدا با محلول اسید تانیک آغشته شده و سپس در فشار اتمسفر در روغن تونگ غوطه‌ور شدند. نمونه‌های تیمار شده به تنهایی و همچنین چوب تیمار نشده نیز برای مقایسه آماده شدند. عملکرد نمونه‌های مختلف در طول آزمایش‌های هوازدگی سریع ماورابنفش و پوسیدگی قهوه‌ای مورد ارزیابی قرار گرفت. برای این منظور نمونه‌ها به مدت ۷۲۰ ساعت در معرض تابش نور خورشید قرار گرفت. نتایج نشان داد که روغن تونگ، مقاومت چوب را در برابر هوازدگی بهبود می‌بخشد. وجود روغن تانگ مانعی در برابر پرتو فرابنفش و آب در سطح چوب بوده و به عنوان یک جاذب خوب، عمل می‌کند. همچنین هردو تانن، مقاومت چوب را در برابر قارچ‌های قهوه‌ای (یکی از مهم‌ترین عوامل ایجاد پوسیدگی در چوب) به میزان بسیار زیادی افزایش می‌دهند (۲۵).

تانن‌ها در تهیه چسب چوب نیز کاربرد دارند اما برای بهبود مقاومت در برابر رطوبت لازم است که از مواد افزودنی نیز استفاده شود. در یک مطالعه از ترکیب تانن و هگزان دیامین برای تهیه چسب چوب استفاده شد و اثرات جرمی، نسبت اختلاط و مقدار pH مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که نسبت جرمی و pH تاثیر زیادی بر مقاومت برشی الوارهای چوبی دارند. هنگامی که نسبت جرمی بالای ۲۵ درصد و pH بالاتر از ۹ باشد، بیشترین مقاومت در برابر برش و رطوبت مشاهده می‌گردد. بنابراین چسب تهیه شده به دلیل ویژگی‌های مقاومتی بالا و مقاومت حرارتی مناسب، می‌تواند گزینه خوبی برای جایگزینی رزین‌های برپایه فرمالدهید باشد (۲۶).



شکل ۴: مطالعه کاربرد اثر اسیدتانن و روغن تونگ برای بهبود حفاظت از چوب (۲۵).

Figure 4: study of the application of the effect of tannin acid and tang oil to improve the protection of wood (25).

یکی از چسب‌های مرسوم در صنعت چوب، پلی‌یورتان غیرایزوسیانات مبتنی بر تانن بوده اما سبب آزاد شدن هگزامتیلن‌دی‌آمین سمی در محیط می‌شود.

در یک مطالعه، ترکیب پلی‌اتیلن‌ایمین-تانن به عنوان چسب چوب و خواص فیزیکی از جمله pH، ترکیات فرار و غیر فرار، محتویات زیستی و مقدار تانن مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که گرانروی چسب‌های اصلاح شده به طور قابل توجهی افزایش یافته است، ضمنا محتوای زیستی و تانن بهینه به ترتیب ۲ تا ۵ درصد و ۴ تا ۸ بوده است. مهم‌ترین دستاورد در این نوع چسب کاهش انتشار ماده سمی هگزامتیلن‌دی‌آمین به ۱۹ درصد است (میزان انتشار در چسب صنعتی به عنوان نمونه کنترل، ۳۱ درصد است). مطالعات نشان داد که چسب اصلاح شده دارای خواص مکانیکی و مقاومت حرارتی مشابه نمونه صنعتی داشته و با اضافه کردن اندکی گلیسرول دی‌گلیسیدیل اتر، عملکرد ایجاد پیوندی بهبود می‌یابد (۲۷). تحقیقات زیادی بر روی نگهدارنده‌ها و مواد محافظت کننده مبتنی بر تانن برای کاربرد در صنایع چوب انجام شده است که احتمالاً نویدبخش نسل جدیدی از محافظ‌های چوب در آینده است.

۴-۳- کاربرد تانن‌ها در پوشش

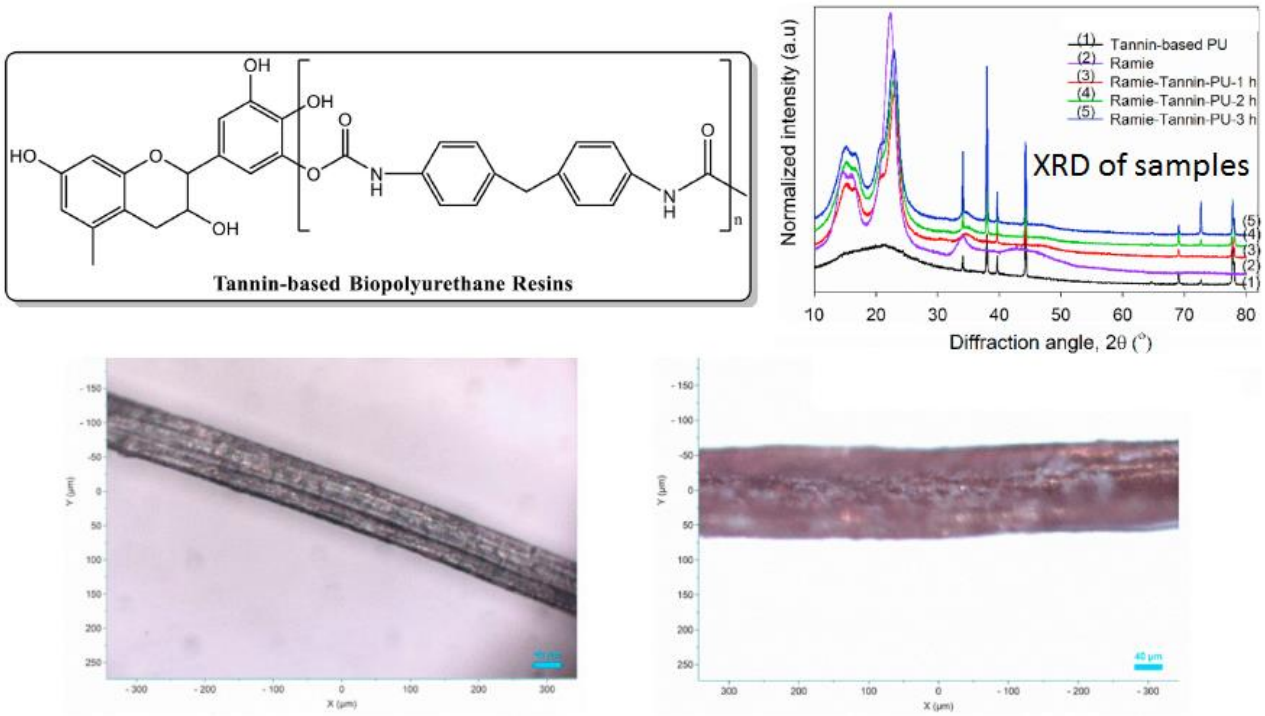
یکی از کاربردهای نوین تانن‌ها استفاده در تهیه رزین‌های پلی‌یورتان بوده که برای این منظور دو رویکرد وجود دارد.

- استفاده از تانن فلاونوئید به منظور آسان‌تر کردن واکنش با ایزوسیانات‌ها.
- ارائه یک فرایند بدون ایزوسیانات برای تهیه رزین‌های سازگار با محیط‌زیست.

رویکرد اول به دلیل مشکل در واکنش مستقیم گروه‌های هیدروکسیل فلاونوئید با ایزوسیانات‌ها است. در این حالت، تانن‌ها در رقابت مستقیم با پلی‌ال‌های طبیعی مناسب‌تر بوده که تحقیقات زیادی در این خصوص به ویژه در مورد تهیه پلی‌یورتان‌های نیمه‌زیستی منتشر شده است. کاهش تعداد گروه‌های هیدروکسیل تانن، قبل از واکنش با دی‌ایزوسیانات ضروری بوده که برای این منظور از واکنش بنزوئیل‌دار کردن استفاده می‌شود. روش دیگر استفاده از لیگنین و لیگنوسولفونات/هیدروکسی پروپیله شده است که برای تهیه پوشش‌های مقاوم مناسب می‌باشد. رویکرد مشابه و بیشتر مورد مطالعه، تهیه رزین‌های پلی‌یورتان مبتنی بر تانن گرما سخت با استفاده از مشتقات هیدروکسی پروپیل و هیدروکسی بوتیل تانن‌های تغلیظ شده خالص شده از پوست درخت کاج و سایر گونه‌های تانن متراکم با واکنش با دی‌ایزوسیانات‌ها است. هیدروکسی پروپیل دار کردن و هیدروکسی‌بوتیل‌دارکردن یکی از روش‌های مورد استفاده برای واکنش مواد پلی‌فنلی با ایزوسیانات‌ها برای به دست آوردن رزین‌های پلی‌یورتان است. این امر واکنش تانن‌های فلاونوئیدی با ایزوسیانات‌ها را آسان‌تر می‌کند، زیرا گروه‌های هیدروکسیل بسیار نزدیک‌تر به ساختار تانن بوده و در نتیجه بازده واکنش افزایش می‌یابد. چنین سامانه‌ای به صورت صنعتی برای پوشش‌های حفاظتی چوب پیشنهاد می‌شود. این سامانه با حذف فرمالدئید و جایگزینی آن با گلی‌اکسال، نتایج بسیار خوبی داشته و می‌تواند از نظر سلامتی و محیط زیستی نیز مناسب باشد (۸).

اما ایزوسیانات‌ها برای سلامتی انسان مضر بوده، بنابراین حذف ایزوسیانات‌ها مورد توجه است. لذا رویکرد دوم اهمیت پیدا می‌کند. براین اساس، واکنش تراکمی دی‌آمین‌ها با دی سیکلوکربنات‌ها که منجر به پلی‌هیدروکسی یورتان می‌شود، معرفی شده است. این فرایند توسط گروه‌های تحقیقاتی متعددی بهینه شده و در نهایت یک پلی‌هیدروکسی‌یورتان با دمای انتقال شیشه‌ای پایین و $\overline{Mn}$[1] در حدود $30000\ g.\ mol^{-1}$ تهیه شده است. اخیراً تحقیقاتی برای تهیه رزین‌های پلی‌یورتان غیرایزوسیانات با استفاده از مواد زیستی تحت عنوان رزین‌های پلی‌یورتان سبز منتشر شده است. این واکنش‌ها با انواع تانن‌های قابل آبکافت و تانن‌های فلاونوئیدی متراکم قابل انجام بوده که همگی از مواد تجدیدپذیر طبیعی هستند. برای این منظور تانن‌ها ابتدا با کربنات دی‌متیل واکنش داده و سپس با هگزامتیل‌دی‌آمین وارد واکنش شده تا پلی‌یورتان غیرایزوسیاناتی تهیه شود. در این واکنش از دی‌آمین و کربنات به عنوان مواد شیمیایی استفاده می‌شود که درصد زیستی بودن واکنش در حدود ۴۵ تا ۵۰ درصد تخمین زده می‌شود. از آنجایی که آمین‌دار کردن تانن‌های متراکم و تبدیل گروه‌های هیدروکسیل آن‌ها به گروه‌های آمینه، یک واکنش آسان است، تانن آمینه‌شده برای جایگزینی هگزامتیلن دی‌آمین مورد استفاده قرار گرفته و در نتیجه، بیش از ۷۰ درصد از مواد به کار رفته در واکنش تهیه پلی‌یورتان، زیستی خواهد بود (۲۳). آریستری[2] و همکارانش به منظور توسعه تولید رزین پلی‌یورتان زیستی از مشتقات تانن استخراج شده از پوست اقاقیا استفاده نمودند. استخراج تانن به روش حلالی و با استفاده از آب داغ انجام شده است. برای تهیه رزین، دی‌فنیل متان به عصاره تانن اضافه شده و سپس بر روی الیاف رامی[3] اعمال گردیده است (شکل ۵). نتایج نشان می‌دهد که پایداری الیاف در حضور این رزین تا ۴۰ درصد افزایش می‌یابد. در این حالت الیاف قابلیت کاربرد صنعتی را خواهند داشت (۲۸).

[1] Number average molecular weight
[2] Aristri
[3] Ramie



شکل ۵: ساختار شیمیایی پلی‌یورتان و تصویر الیاف آغشته شده با رزین تهیه شده (۲۸).

Figure 5: The chemical structure of the prepared polyurethane and the image of fibers impregnated with the prepared resin (28).

وو و همکارانش یک امولسیون پلی‌یورتان بر پایه لیگنین برای تهیه یک فیلم ترکیبی آبگریز نیمه شفاف و زیست تخریب پذیر تهیه کرده‌اند. استحکام کششی، مدول یانگ و چقرمگی فیلم به ترتیب ۴۸/۱۵ مگاپاسکال، ۴/۶۶ گیگا پاسکال، و ۷۵۵/۹۳ $KJ.m^{-3}$ تعیین شد که به ترتیب ۲/۷، ۳/۹ و ۴/۳ برابر بیشتر از فیلم شاهد بود. علاوه بر این، فیلم کامپوزیت مسدودکنندگی عالی در برابر پرتو فرابنفش، ثبات عالی در برابر رطوبت و پایدرای حرارتی خوب نشان داد. بنابراین انتظار می‌رود که فیلم تهیه شده به دلیل ویژگی‌های عالی، برای کاربردهای بسته‌بندی بسیار مناسب باشد (۲۹).

اخیراً تلاش قابل‌توجهی برای تهیه رزین‌هایی مبتنی بر تانن انجام شده است که قادر به چسباندن تفلون به فلز، یعنی فولاد و آلومینیم هستند و مقاومت مناسبی در برابر حرارت دارند. در این مورد، علاوه بر تحمل دمایی بالا، عدم وجود کامل فرمالدهید برای کاربردهای خوراکی اهمیت زیادی دارد که با معرفی واکنش پلی فنل‌هایی مانند تانن و حتی لیگنین با تری اتیل فسفات، این موضوع مهم قابل حصول شده است. در حضور این تانن‌ها، واکنش الیگومردار کردن و اتصال عرضی تانن‌ها توسط تری‌اتیل‌فسفات (TEP) در حضور یا عدم حضور آمونیاک است، انجام می‌شود. حذف آمونیاک، سبب بهبود بازده خواهد شد. در این خصوص، واکنش تراکمی و اتصال عرضی مونومر کاتچین و تانن میموزا، مورد مطالعه قرار گرفته است و نتایج نشان می‌دهد که واکنش عمدتاً روی موقعیت ۳ حلقه هتروسیکل فلاونوئیدی و روی کربن‌های آروماتیک ۴ و ۵ حلقه فلاونوئید رخ می‌دهد. رزین به‌دست‌آمده می‌تواند پلاستیک‌های گرماسخت و فیلم‌هایی تولید کند که تا دمای بیش از ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد مقاوم هستند (۲۳). در یک مطالعه پژوهشی از اسید تانیک در تهیه یک کامپوزیت جدید برای جایگزینی کامپوزیت‌های حاوی پنتااریتریتول استفاده شده است. مقدار انتشار حرارت و رشد گرمایی کاهش قابل‌توجهی داشته و نرخ رشد آتش ۵۰ درصد کاهش یافته است. بنابراین کامپوزیت تهیه شده دارای حفاظت بالایی در برابر آتش بوده و برای صنایع مرتبط با حفاظت در برابر آتش بسیار کاربردی است (۳۰). تانن‌ها و مشتقات آن به عنوان یک حوزه نوظهور دارای کاربردهای متنوعی در حوزه پوشش بوده که عبارتند از: کاربرد تانن‌ها در تهیه پوشش‌های مقاوم در برابر خراش، بازدارنده‌های خوردگی، پوشش‌های حفاظتی چوب، پوشش‌های مقاوم در برابر آتش و غیره. هر یک از این مباحث می‌تواند موضوع یک پژوهش و مطالعه باشد که اثربخشی بالایی در صنعت دارد (۳۱).

۵- مقایسه فنی و هزینه‌ها

ملاحظات عمده اقتصادی و عملیاتی در مورد تانن‌ها مربوط به روش‌های مختلف استخراج عموماً از مقدار و ماهیت حلال مورد استفاده، شرایط استخراج، بازیابی عصاره‌های تانن از حلال و تجهیزات مورد نیاز برای انجام فرایند استخراج ناشی می‌شود. با توجه

به این هزینه‌ها و مشخصات فنی، می‌توان چندین تفاوت را مشاهده کرد. تولید صنعتی تانن در حال حاضر به طور کلی با استفاده از استخراج سنتی جامد-مایع انجام می‌شود. در این راستا، آب به عنوان حلال در مقایسه با حلال‌های آلی به دلیل انتشار کمتر VOC و هزینه‌ها ترجیح داده می‌شود. با این حال، در حال حاضر تمایل به تغییر روش‌های سنتی استخراج تانن با سایر روش‌های سازگار با محیط زیست وجود دارد. این به دلیل زمان استخراج طولانی و مقدار زیاد حلال مورد نیاز است که باید پس از آن تبخیر شود و در نتیجه هزینه‌های انرژی بالا می‌رود. بنابراین، استفاده از روش‌های استخراج جدید برای کاربرد در صنعت مطلوب‌تر است. یکی از فرایندهایی که در مقیاس بزرگتر برای استخراج تانن، مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته، فرایند استخراج آب تحت فشار می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که اگرچه افزودن یک حلال کمکی می‌تواند منجر به افزایش هزینه‌های ساخت (مرحله تقطیر برای حلال) شود، اما در نهایت هزینه‌های تولید جهانی به دلیل بهبود در بازیافت تانن‌ها کمتر خواهد بود. علاوه بر آن در طراحی برای انجام استخراج در حدود ۷۹۲۰ ساعت در سال، هزینه‌های تولید ۹۸۳ دلار بر کیلوگرم است که از نظر قیمت جهانی تانن، قابل قبول است. هزینه‌ها براساس منبع طبیعی مورد استفاده برای استخراج تانن متفاوت می‌باشد. در صورتی که از چوب کاج برای این منظور استفاده شود، هزینه‌های عملیاتی با بازده ۲۱/۶۰ درصد در حدود ۲۲۳ دلار برای هر کیلوگرم محصول کاهش می‌یابد که بسیار مقرون‌به‌صرفه و زیست‌سازگار است. در استخراج با کمک ماکروویو، هزینه‌های سرمایه جهانی متوسط و عملکرد خوب در شرایط جوی و همچنین تقاضای انرژی کمتر در مقایسه با روش استخراج سنتی گزارش شده است. به‌علاوه این فرایند با استفاده از مایعات یونی به عنوان حلال، بسیار بهینه خواهد شد. البته انرژی مورد نیاز در فرایند استخراج با ماکروویو ۵۰ برابر انرژی مورد نیاز در استخراج با روش جامد- مایع است. بنابراین گزارش‌های محدودی در مورد صنعتی شدن این روش وجود دارد و برای توسعه آن، بهینه‌سازی عوامل اثرگذار، ضروری است.

۶- نتیجه‌گیری

تانن‌ها به عنوان یک ترکیب زیستی دارای ساختار فنلی بوده و جرم مولکولی متنوعی از ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰۰ دالتون دارد. تانن‌ها دارای ویژگی‌های آنتوسیانینی بوده و دارای کاربردهای صنعتی متعددی می‌باشند. تانن‌ها در بخش‌های مختلف گیاه مانند ریشه، ساقه و برگ وجود داشته و با استفاده از روش‌های مختلفی مانند غوطه‌وری و یا فراصوت قابل استخراج می‌باشد. انتخاب روش استخراج و تعیین شرایط بهینه براساس منبع طبیعی و بخش مورد استفاده، متغیر می‌باشد. برای مثال، برگ اقاقیا یک منبع طبیعی غنی از تانن بوده که عصاره آن با استفاده از اتانل و روش حلالی با بازده ۳۳٪ استخراج می‌شود. سنتز زیستی، روش دیگری برای تهیه تانن‌ها بوده که براساس چرخه کالوین عمل می‌کند. تانن‌ها دارای کاربردهای متنوعی بوده که عبارتند از: رنگرزی، دباغی چرم، محافظت از چوب، بازدارنده خوردگی، پوشش، خوراک ماهی و دام و کاربردهای دارویی. تانن‌ها به عنوان دندانه در رنگرزی الیاف طبیعی اثربخش بالایی دارند. این ترکیبات با بهبود برهم‌کنش بین الیاف و مواد رنگزا، سبب افزایش برداشت رنگی و خواص ثباتی می‌گردند. تانن‌ها در فرایند دباغی چرم مورد استفاده بوده که جایگزین خوبی برای ترکیبات کرم و حذف مشکلات آلایندگی و زیست‌محیطی آن‌ها است. تانن‌های دارای خواص ضدمیکروبی و ضدقارچ بوده که می‌تواند برای محافظت از چوب در برابر هوازدگی و پوسیدگی بسیار موثر باشند. تانن‌ها برای تهیه رزین‌های پلی‌یورتان مورد استفاده قرار می‌گیرند که در نتیجه آن، ضمن ساده‌سازی فرایند سنتز، ایزوسیانات به عنوان یک ماده سمی و خطرناک حذف می‌شود. براین اساس، واکنش تراکمی دی‌آمین‌ها با دی سیکلوکربنات‌ها که منجر به پلی‌هیدروکسی یورتان می‌شود، معرفی شده است.

تشکر و قدردانی

از پشتیبانی و حمایت پژوهشگاه رنگ برای انجام این مطالعه تشکر و قدردانی می گردد.

تعارض منافع

هیچگونه تعارض منافعی در این مقاله توسط نویسندگان بیان نشده است.

۷- مراجع

1. Molino S, Francino MP, Rufian JA. Why is it important to understand the nature and chemistry of tannins to exploit their potential as nutraceuticals?. Food Res Int. 2023;173(2):113329. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2023.113329.

2. Leiviska T, Santos S.C.R. Purifying water with plant-based sustainable solutions: Tannin coagulants and sorbents. Ground Sustain Develop. 2023;23:101004. https://doi.org/10.1016/j.gsd.2023.101004.

3. Khanbabaee K, Van Ree T. Tannins: Classification and definition. Natural Product Reports. 2001; 18(6): 641-649. https://doi.org/10.1039/b101061l.
4. Smeriglio A, Barreca D, Bellocco E, Trombetta D. Proanthocyanidins and hydrolysable tannins: Occurrence, dietary intake and pharmacological effects.British J Pharmacol. 2017;174(11):1244-1262. https://doi.org/ 10.1111/bph.13630.
5. Imbs TI, Zvyagintseva TN. Phlorotannins are polyphenolic metabolites of brown Algae. Russian J Marine Biology. 2018;44(4):263-273. https://doi.org/ 10.1134/S10630740 1804003X.
6. Maheswari V, Babu PAS. Phlorotannin and its derivatives, a potential antiviral molecule from brown seaweeds, an overview. Russian Marine Biology. 2022;48(5):309-324. https://doi.org/10.1134/s1063074022050169.
7. Vogt T. Phenylpropanoid biosynthesis. Molecular Plant. 2010;3(1):2-20. https://doi. org/10.1093/mp/ssp106.
8. Das AK, Islam Md N, Faruk Md, Dungani R. Review on tannins: Extraction processes, applications and possibilities. South African J Botany. 2020;135:58-70. https://doi.org/10.1016/j.sajb.2020.08.008.
9. Zeng XQ, Du ZJ, Ding XM, Jiang WB. Characterization of the direct interaction between apples condensed tannins and cholesterol in vitro. Food Chem. 2020;309:125762. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125762
10. Mousavi A, Zakariaee Kermani I, HajiGholam Saryazdi A. Identifying and developing strategies for the use of natural dyes in the art of the handwoven carpet industry. J Studies Color World. 2023;13(1):51-61 (In Persian).
11. Fraga-Corral M, Garcia-Oliveira P, Pereira AG, Lourence-Lopes C, Jimenze-Lopez C, Prieto MA, Candara JS. Technological application of tannin-based extracts. Molecules. 2020; 25: 614. https://doi.org/10.3390/ molecules25030614.
12. Liman LR, Islam MT, Hossain M, Sarker P, Repon R. Environmentally benign dyeing mechanism of knitted cotton fabric with condensed and hydrolyzable tannin derivatives enriched bio-waste extracts. Environ Technol Innovat. 2021;23:101621.
13. Dulo B, De Somer T, Phan K, Roosen M, Githaiga J, Raes K, De-Meester S. Evaluating the potential of natural dyes from nutshell wastes: Sustainable colouration and functional finishing of wool fabric. Sustain Mater Technol. 2022;34:e00518. https://doi.org/10.1016/ j.susmat. 2022. e00518
14. Sadeghi-Kiakhani M, Hashemi E. Study on the effect of pomegranate peel and walnut green husk extracts on the antibacterial and dyeing properties of wool yarn treated by chitosan/Ag, chitosan/Cu nano-particles. Prog Color Colorant Coat. 16(3):221-229.
15. Wu K, Fu M, Zhao Y, Gerhard E, Li Y, Yang J, Guo J, Anti-oxidant anti-inflammatory and antibacterial tannin-crosslinked citrate-based mussel-inspired bioadhesives facilitate scarless wound healing. Bioactive Mater. 2023;20:93-110. https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2022. 05.017
16. Mirzaei m, Bagherzadeh F. The effects of technological developments on the methods of dyeing tribal rugs in Fars province. J Studies Color World. 2023;13(1):63-74.
17. Hosseinnezhad M, Gharanjig K, Razani N, Imani H. Green dyeing of wool fibers with madder: study of combination of two biomordant on K/S and fastness. Fiber Polym. 2020;21:2036-2041. https://doi.org/10.1007/s12221-020-9311-3.
18. Hosseinnezhad M, Gharanjig K, Razani N, Jafari R, Saeb MR. Green miles in dyeing technology: metal‑rich pumpkin extracts in aid of natural dyes. Environ Sci Poll Res.2022;29:50608-50616. https://doi.org/10.1007/s11356-022-19389-3.
19. Hosseinnezhad M, Safapour S. Chapter 1 - Sources, chemistry, classification, challenges, and prospects of renewable dyes and pigments. Renewable Dyes and Pigments. Elsevier Pub. 2024;1-18. https://doi.org/ 10. 1016/B978-0-443-15213-9.00001-6
20. Zhang Y, Zhou Q, Rather LJ, Li Q. Agricultural waste of Eriobotrya japonica L. (Loquat) seeds and flora leaves as source of natural dye and bio-mordant for coloration and bio-functional finishing of wool textile. Indust Crop Prod. 2021; 169:113633. https://doi.org/10.1016/j. indcr op. 2021. 113633.
21. Bhushan S, Kumar A, Singh N, Sheikh J. Functionalization of wool fabric using lignin biomolecules extracted from groundnut shells. Int J Biol Macromol. 2020;142:559-563. https://doi.org/10.1016/j. ijbio mac. 2019. 09. 130.
22. Hosseinnezhad M, Gharanjig K, Adeel S, Mahmoudi Nahavandi A. Clean dyeing of wool yarns using oleaster fruit components as new bio-mordant: a step toward reducing agricultural waste. Clean Technol Environ Policy. 2023; https://doi.org/10.1007/s10098-023-02563-7.
23. Shirmohammadi Y, Efhamisisi D, Pizzi A. Tannins as a sustainable raw material for green chemistry: A review. Indust Crop Prod. 2018;126:316-332. https://doi.org/10. 1016/ j.indcrop.2018.10.034
24. Huang Y, Feng Q, Ye C, Nair SS, Yan N. Incorporation of ligno-cellulose nanofibrils and bark extractives in water-based coatings for improved wood protection. Prog Org Coat. 2020;138:105210. https://doi.org/10.1016 /j.porgcoat. 2019.105210.
25. Peng Y, Wang Y, Zhang R, Wang W, Cao J. Improvement of wood against UV weathering and decay by using plant origin substances: Tannin acid and tung oil. Indust Crop Prod. 2021;168:113606. https://doi.org/10.1016/ j.indcrop. 2021.113606.
26. Xu C, Zhang Q, Xi X, Lei H, Cao M, Du G, Wu Z. Tannin-based wood adhesive with good water resistance crosslinked by hexanediamine. Inter J Biol Macromol. 2023;234:123644. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac. 2023. 123644.
27. Chen X, Essawy H, Wu H, Pizzi A, Fredn E, Geradin C, Du G, Zhou X. Mimosa tannin based NIPU wood adhesive with significant substitution of hexamethylenediamine using polyethyleneimine. Inter J Adhes Adhes. 2024;124:103549. https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2023. 103549.
28. Aristri MA, Lubis MAR, Laksana RPB, Sari RK, Iswanto AH, Kristak L, Antov P, Pizzi A. Thermal and mechanical performance of ramie fibers modified with polyurethane resins derived from acacia mangium bark tannin. J Mater Res Technol. 2022;18:2413-2427. https://doi.org/10.1016 /j.jmrt.2022.03.131
29. Wu Z, Zhang X, Kang S, Liu Y, Bushra R, Guo J, Zhu W, Khan MR, Jin Y, Song J. Preparation of biodegradable recycled fiber composite film using lignin-based polyurethane emulsion as strength agent. Indust Crop Proud. 2023;197:116512. https://doi.org/10.1016/j.indcrop. 2023.116512

30. Price EJ, Covello J, Paul R, Wnek GE. Tannic acid based super-intumescent coatings for prolonged fire protection of cardboard and wood. SPE Poly. 2021;2(2):153-168. https://doi.org/10.1002/pls2.10043.

31. Martinez P, Merle J, Labidi J, Bouhtoury FC. Tannins extraction: A key point for their valorization and cleaner production. J Clean Prod. 2019;206(1):1138-115. https://doi.org/ 10.1016/j.jclepro.2018.09.243.

How to cite this article:

Hosseinnezhad M, Zakermoghaddam N, Gharanjig K. Review on application of tannins in dyeing and coating. Stud color world. 2024;14(1):71-85. https://dorl.net/dor/20.1001.1.22517278.1402.14.1.6.1 [In Persian].